



Dynamic Search: JAPIO - Patent Abstracts of Japan

Records for: JP 8060181

save as alert...

save strategy only...

Output

Format: Full Record

Output as: Browser

display/send

Modify

refine search

back to picklist

select
all none

Records 1 of 1 In full Format

1.

7/19/1

05104681 HIGHLY UNSATURATED FATTY ACID-CONTAINING OIL AND FAT

Pub. No.: 08-060181 [JP 8060181 A]

Published: March 05, 1996 (19960305)

Inventor: IMAMURA SHIGEYUKI
SHIMIZU TOSHIO

Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD [000003] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 06-218300 [JP 94218300]

Filed: August 22, 1994 (19940822)

International Class: [6] C11C-003/00; A23D-009/007; C11B-003/02; C11B-007/00

JAPIO Class: 14.6 (ORGANIC CHEMISTRY -- Liquid Fuel, Oils & Fats); 11.4 (AGRICULTURE -- Food Products)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the oils and fats effective for preventing and treating geriatric diseases having high diglyceride and monoglyceride contents and excellent digestion and absorption, containing docosahexaenoic acid in high concentration among constituent fatty acids of oils and fats.

CONSTITUTION: A reaction solution comprising 0.05 M tris-hydrochloric acid buffer solution (pH 8.2), 0.2 M calcium chloride and 5% gum arabic is mixed with a lipase derived from *Candida lipolytica* and a fish oil collected from a head part of tuna, stirred at 45 deg.C for 15 hours and hydrolyzed while adjusting to pH 8.2 with 2 N NaOH. The formed decomposition oil is extracted with hexane and the extracted solution is stirred with acetone and then with 0.3 N sodium hydroxide solution at room temperature for 1 hour to provide the objective highly unsaturated fatty acid-containing fats and oils effective for preventing and treating geriatric diseases containing $\geq 60\%$ docosahexaenoic acid(DHA) among constituent fatty acids of fats and oils and $\geq 80\%$ based on fats and oils of total amount of diglyceride and monoglyceride.

JAPIO (Dialog® File 347) (c) 2001 JPO & JAPIO All rights reserved

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60181

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------------------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F 1 | 技術表示箇所 |
| C 1 1 C | 3/00 | | | |
| A 2 3 D | 9/007 | | | |
| C 1 1 B | 3/02 | | | |
| | 7/00 | | | |
| | | | A 2 3 D 9/ 00 | 5 1 6 |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数 2 F D (全 6 頁) |

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-218300 | (71) 出願人 | 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)8月22日 | (72) 発明者 | 今村 茂行 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 清水 俊雄 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 清水 猛 (外2名) |

(54) 【発明の名称】 高度不飽和脂肪酸含有油脂

(57) 【要約】

【構成】 油脂の構成脂肪酸のうちDHAを60%以上含有し、トリグリセリドの他にジグリセリド、モノグリセリドの部分グリセリドを高濃度に含有する天然油脂。

【効果】 本発明の油脂は、DHAを高濃度に含有し、ジグリセリド、モノグリセリドを主成分としているため消化吸収に優れており、また、飽和脂肪酸の含有率が極めて低いためエネルギー摂取の問題が少なく、さらに、水系で使用する際に良好な分散性を有しており、DHAの有用な生理活性を発現しやすく、成人病の予防や治療に有効に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油脂の構成脂肪酸のうちドコサヘキサエン酸 (DHA) を 60% 以上含有し、ジグリセリド、モノグリセリドの総量が油脂の 80% 以上である天然油脂。

【請求項 2】 油脂の構成脂肪酸のうちドコサヘキサエン酸 (DHA) を 60% 以上含有し、トリグリセリド以外のグリセリド中ジグリセリドの比率が 70% 以上である天然油脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ドコサヘキサエン酸 (以下、DHA と略す) を高濃度に含有する天然油脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 ω 3 系高度不飽和脂肪酸を含有するグリセリドである天然油脂は、トリグリセリドの形態で魚油等に多く含まれる。特に DHA は、学習機能改善、抗動脈硬化性、抗腫瘍性、免疫賦活、抗アレルギー等の有用な生理活性を有することが知られている。この DHA は、天然に存在するグリセリドである天然油脂には、構成脂肪酸中多くても 20~30% であり、この他に大量のパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸や、リノール酸に代表される ω 6 系高度不飽和脂肪酸が含まれているため、この天然油脂を健康食品や医薬品として使用する際に脂質過多の面で不都合である。このために、DHA 以外の脂肪酸を低減した油脂が酵素法によって調製された (Yukihisa Tanaka et al, Journal of American Oil Chemical Society, 69, (1992) 1210-1214)。

【0003】 また、遊離の高純度 DHA とグリセリンとを原料に用いたリパーゼの合成反応や、高純度 DHA エチルエステルとのリパーゼのエステル交換反応を利用して調製した高濃度 DHA 油脂に関する報告 (田中幸久等、油化学、41 巻、1992 年、563-567 頁および特開平 5-331105) がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記に報告されているように、従来の技術では、リパーゼを用いた脂肪酸種に対する最適な選択加水分解反応により得られる油脂ですら、構成脂肪酸中の DHA 含量が 53% であり、グリセリドの 75% がトリグリセリド、24% がジグリセリド、1% がモノグリセリドのトリグリセリドを主成分とするものであった。また、リパーゼの合成反応やエステル交換反応によって調製した油脂は、トリグリセリドからなるものであった。一般に食物として摂取されたトリグリセリドは、膵臓から分泌される消化酵素であるリパーゼの作用により、ジグリセリドを経由して遊離の脂肪酸とモノグリセリドとに加水分解され、分解されたモノ

グリセリドと遊離の脂肪酸は、胆汁酸塩とミセルを形成し吸収されることが知られている。しかし、トリグリセリドからなる油脂は、分子内に親水性残基を有しないために、水系に分散させるには高濃度の分散剤の使用や超音波処理等の操作が必須であった。以上の点に鑑みて、本発明は、水への分散性がよく、吸収性の良好な天然油脂を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、目的を達成できる天然油脂として、DHA を高濃度に含有し、飽和脂肪酸含量が少ない天然油脂を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、油脂の構成脂肪酸のうち DHA を 60% 以上含有し、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドから構成され、かつ、ジグリセリド、モノグリセリドの総量が油脂の 80% 以上であり、あるいはトリグリセリド以外のグリセリド中ジグリセリドの比率が 70% 以上であることを特徴とする天然油脂に関するものである。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】 本発明でいう天然油脂とは、天然に存在する脂肪酸グリセリンエステルまたは天然に存在する脂肪酸グリセリンエステルを酵素分解して得られる脂肪酸グリセリンエステルを指す。本発明で得られる高濃度 DHA 含有油脂の原料としては、DHA を豊富に含む魚油、鯨油等の海産性天然油脂や微生物由来の天然油脂を使用することができる。これらの油脂を脂肪酸種に対する特異性を利用して、DHA 以外の一般脂肪酸を選択的に加水分解すればよいのであるが、加水分解に適した酵素としては、DHA に対して基質特異性の低いリパーゼであり、特にキャンディダ・シリンドラセやキャンディダ・リポリティカ由来の酵素が好ましい。

【0008】 上記の酵素により酵素反応を行なっても、基質である油脂の他には水のみしか使用しない従来法によれば、DHA を 60% 以上の高濃度に含有し、本発明で規定する組成の天然油脂を得ることはできない。本発明においては、リパーゼ反応を行なう際に、反応系に水溶性高分子化合物を添加することによって、目的とする天然油脂を得ることができたのである。

【0009】 リパーゼの反応系に添加する水溶性高分子化合物は、リパーゼ反応を阻害しない性質のものであればよく、天然由来でも合成高分子化合物でもよい。天然由来の水溶性高分子化合物としては、可溶性澱粉、デキストリン、デキストラン、ペクチン、アラビアゴム、キサンタンガム等の天然高分子糖類化合物、ゼラチン、コーン蛋白質由来ペプチド等のアミノ酸高分子化合物、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を使用することができる。合成高分子化合物としては、ポリビニールアルコール等を使用することができる。リパー

ぜの反応系に添加するこれらの水溶性高分子化合物の濃度は、使用する油脂の濃度によっても変化するが、カルボキシメチルセルラース、カチナール、ペクチン、キサンタンガム等の化合物では0.1~5%の範囲で使用でき、好ましくは0.5~2%であり、ゼラチン、コーン由来ペプチド、可溶性澱粉、デキストラン、アラビアゴム等の化合物では1~20%の範囲で使用でき、好ましくは2~5%である。

【0010】上記酵素で加水分解する反応は、酵素の活性を発現するのに十分な量の水の存在で行うが、その量は、油脂に対して1~300%であり、好ましくは40~100%程度である。前記酵素の使用量は、基質に含まれる高度不飽和脂肪酸の濃度、反応温度、反応pH、反応時間によっても変わるが、油脂1gあたり10~1000ユニット(U)であり、好ましくは50~300ユニット(U)程度である。反応温度はリパーゼが失活しない範囲(20~60℃)で適宜選ぶことができるが、特に好ましくは25~40℃である。

【0011】また、加水分解の反応におけるpHを一定*

$$\text{加水分解率(\%)} = \frac{\text{遊離した脂肪酸のガスクロマトのピーク面積}}{\text{アルカリ鹼化後のガスクロマトのピーク面積}} \times 100$$

加水分解率は60~80%の範囲になるように制御すればよいが、好ましくは65~75%である。

【0013】上記の酵素を使用し、酵素反応を行なう際に、反応系に水溶性高分子化合物を添加することにより、高度不飽和脂肪酸含有油脂に含まれる高度不飽和脂肪酸エステルを殆ど加水分解しないか、もしくは加水分解してもその程度は極めて低いので、高度不飽和脂肪酸以外の脂肪酸は優先的に加水分解されるために、これを除去し未分解で残存するグリセリドを分離回収すれば、高度不飽和脂肪酸特にDHAを高濃度に含有するジグリセリド、モノグリセリドを主成分とする油脂を得ることができる。上記のリパーゼによる加水分解油よりグリセリド(天然油脂)画分を採取するには、通常行われているアルカリ脱酸法、水蒸気蒸留法、イオン交換樹脂による分画、分子蒸留、吸着クロマト等の手段を利用すればよく、特にその方法は問わない。

【0014】

【発明の効果】本発明の天然油脂は、DHAを高濃度に含有し、ジグリセリド、モノグリセリドを主成分としており、ため消化吸収に優れており、また、飽和脂肪酸の含有率が極めて低いためにエネルギー過剰摂取の問題が少なく、さらに、水系で使用する際に良好な分散性を有しており、DHAの有用な生理活性を発現しやすく成人病の予防や治療に有効に用いられる。

【0015】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これによりなんら限定されるものではない。

*に保つために、水の代わりに緩衝液を用いてもよい。pHは7~9の範囲で反応できるが、特に好ましくは7.5~8.5である。さらに、加水分解の反応を速めるために、カルシウムやマグネシウム等の2価の金属イオンを反応液に添加してもよい。その濃度は10~500mMの範囲で使用できるが、特に好ましくは150~250mMのカルシウムイオンを用いる。酵素反応は空気の下でも十分に問題なく進行するが、一般的に高度不飽和脂肪酸は酸化されやすいので、窒素やアルゴンガス等の不活性ガスを用いて、酸素を制限した環境下で反応を行う方が好ましい。

【0012】油脂の加水分解率は、遊離した脂肪酸をアルカリで滴定して測定する方法やガスクロマトグラフィー等の方法で求めることができるが、脂肪酸種の総量と脂肪酸種の分離定量が同時にできるガスクロマトグラフィーが測定精度の点で有利である。加水分解の測定は次式により求めた。

【数1】

(実施例1) 0.05Mトリスー塩酸緩衝液(pH8.2)、0.2M塩化カルシウム、5%アラビアゴムから構成される反応液100mlに12,500ユニットのキャンディダ・リポリティカ由来のリパーゼ(天野製薬社製)を溶解し、さらに、マグロ頭部より採取した魚油A(脂肪酸組成は表1に記載)10gを混合して45℃で15時間攪拌し、2N水酸化ナトリウムで連続的にpHを8.2に調整しながら加水分解反応を行い、分解油を得た。ヘキサン100mlで油脂を抽出し、遠心分離(3,000回転、10分間)後、ヘキサン層を回収した。この抽出液に40mlのアセトン、次いで、20mlの0.3N水酸化ナトリウム溶液を加え、室温で1時間攪拌した。遊離の脂肪酸が除去されたグリセリドがヘキサン層に回収でき、溶媒を減圧下で溜去した重量は2.3gであった。本品をアルカリで鹼化後、メチルエステル誘導体に変換し、ガスクロマトグラフィー法により脂肪酸組成を測定した。その測定結果を表1に示した。脂肪酸中のDHA含量は63.9%であった。

【0016】(実施例2) 実施例1に示した魚油Aを他の原料である魚油B(脂肪酸組成は表2に記載)に変えて、他は同じ条件で酵素反応と抽出、精製を行い、最終的に3.4gのグリセリドを得た。その脂肪酸組成を表2に示した。本品をアルカリで鹼化後、メチルエステル誘導体に変換し、ガスクロマトグラフィー法により脂肪酸組成を測定した。その測定結果を表1に示した。脂肪酸中のDHA含量は63.2%であった。

【0017】

50 【表1】

| 5 | | 6 |
|---------|------|------|
| 構成脂肪酸 | 魚油 A | 製品 |
| C14:0 | 4.0% | 1.6% |
| C16:0 | 21.4 | 5.8 |
| C16:1 | 5.6 | 1.6 |
| C18:0 | 5.8 | 0.6 |
| C18:1 | 12.8 | 1.5 |
| C18:2 | 1.2 | 0.6 |
| C20:4 | 2.2 | 1.9 |
| C20:5 | 7.0 | 5.7 |
| C22:5 | 1.6 | 1.4 |
| C22:6 | 22.4 | 68.9 |
| その他の脂肪酸 | 16.5 | 16.0 |

[0018]

30 【表2】

| 構成脂肪酸 | 魚油 B | 製品 |
|---------|------|------|
| C14:0 | 2.8% | 1.6% |
| C16:0 | 14.1 | 4.1 |
| C16:1 | 5.9 | 0.4 |
| C18:0 | 2.6 | 0.3 |
| C18:1 | 13.9 | 1.8 |
| C18:2 | 2.4 | 0.7 |
| C20:4 | 2.3 | 2.4 |
| C20:5 | 8.5 | 8.8 |
| C22:5 | 1.5 | 1.5 |
| C22:6 | 30.4 | 68.2 |
| その他の脂肪酸 | 15.6 | 15.2 |

【0019】（実施例3）実施例1で得られた油脂1gをクロロホルム：アセトン（95：4、v/v）5mlに溶解し、同じ組成の混合溶媒に懸濁し充填したシリカゲルカラムにかけ、同一組成の混合溶媒で溶出した。薄層クロマトにより各グリセリドを検出してトリグリセリド、ジグリセリドを含む画分を得（200ml）、次いで、この画分を減圧下で溶媒を溜去して0.78gの油脂を得た。実施例2および実施例3で得られた油脂について、イアトロスキヤンを用いてグリセリドの組成を測定した。結果を表3に示した。

【0020】

【表3】

| グリセリド画分 | 実施例2 | 実施例3 |
|---------|-------|-------|
| トリグリセリド | 12.8% | 21.5% |
| ジグリセリド | 51.0 | 78.5 |
| モノグリセリド | 36.2 | 0 |

【0021】また、実施例2、実施例3で得られた油脂および魚油B各々0.2gを2mlの精製水に加え、ホモゲナイザー（0℃、6000回転）で5分間処理した。処理後の油脂分散液を4℃に20時間静置して、そ

の状態変化を観察した。表4に結果を示した。

【0022】

【表4】

| 油 脂 | 評 価 |
|----------------|-----|
| 魚油 B (トリグリセリド) | - |
| 実施例 2 で得られた油脂 | +++ |
| 実施例 3 で得られた油脂 | ++ |

- : 油脂と水とが 2 層に完全に分離

+++ : 完全に分散した状態で 2 層に分離していない

++ : 分散状態は良好であるが、一部僅かに分離した状態

【0023】また、実施例 2 および実施例 3 で得られた油脂を、表 5 に示した条件で 35℃ で 2 週間静置した後、油脂の分析をイヤトロスキャンを用いて行った。結*

* 果を表 6 に示した。実施例 3 で得られた油脂は、水溶液でも油脂の状態でも安定であったが、実施例 2 で得られた油脂は、モノグリセリドが水溶液状態でのみ僅かに分解を受けた。

【0024】

【表 5】

| 条 件 * | 油 脂 | 存 在 状 態 | 組 成 |
|-------|-------|---------|------------------|
| A | 実施例 2 | 水溶液 | 油脂 10%、アラビアゴム 5% |
| B | 実施例 2 | オイル | - |
| C | 実施例 3 | 水溶液 | 油脂 10%、アラビアゴム 5% |
| D | 実施例 3 | オイル | - |

* A-D 共に密閉容器を使用して気相は窒素で置換した。

※【0025】

※【表 6】

| 条 件 | 保 存 前 | | | | 保 存 後 | | | |
|-----|-------|------|----|------|-------|------|-----|------|
| | TG | DG | FA | MG | TG | DG | FA | MG |
| A | 12.8 | 51.0 | 0 | 36.2 | 12.4 | 51.6 | 2.8 | 33.2 |
| B | 12.8 | 51.0 | 0 | 36.2 | 12.9 | 50.7 | 0 | 36.4 |
| C | 21.5 | 78.5 | 0 | 0 | 21.3 | 78.7 | 0 | 0 |
| D | 21.5 | 78.5 | 0 | 0 | 21.4 | 78.6 | 0 | 0 |